

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-053836

(43)Date of publication of application : 28.03.1984

(51)Int.CI. G03C 1/68
G03C 1/52
G03C 1/71
G03F 7/10

(21)Application number : 57-164435 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

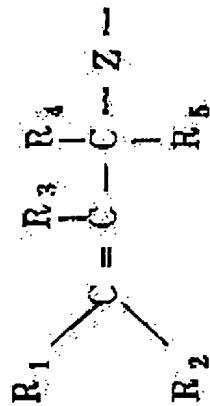
(22)Date of filing : 21.09.1982 (72)Inventor : TOYAMA TADAO
KOBAYASHI KESANAO
KOIKE MITSURU
TAMOTO KOUJI

(54) PHOTORESISTIVE LITHOGRAPHIC PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve stability of sensitivity during plate making, by using a combination of a photopolymerizable compsn. contg. a specified photosensitive polymer and a diazo resin.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compsn. layer formed on at least one side of a support consists of (A) a polymer having in the side chains unsatd. groups, each represented by the general formula, and a carboxyl group, (B) a monomer or oligomer having at least two polymerizable ethylenically unsatd. double bonds on the basis of monomer, (C) a photopolymn. initiator, and (D) a diazo resin, such as 2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoyl-benzenesulfonate produced by condensation of 4-diazo-diphenylamine and formaldehyde. As (B), pentaerythritol tetraacrylate, etc. are used, and as (A), allyl methacrylate/methacrylic acid copolymer in 85/15 molar ratio, etc. are used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—53836

⑤Int. Cl. ³ G 03 C 1/68 1/52 1/71 G 03 F 7/10	識別記号 7267—2H 7267—2H 7267—2H 7124—2H	府内整理番号 7267—2H 7267—2H 7267—2H 7124—2H	⑬公開 昭和59年(1984)3月28日 発明の数 3 審査請求 未請求
--	--	--	--

(全 14 頁)

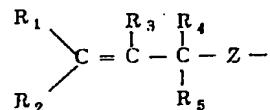
④感光性平版印刷版

②特 願 昭57—164435
 ②出 願 昭57(1982)9月21日
 ⑦發明者 登山忠夫
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番
 地富士写真フィルム株式会社内
 ⑦發明者 小林毅俊直
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番

地富士写真フィルム株式会社内
 ⑦發明者 小池充
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番
 地富士写真フィルム株式会社内
 ⑦發明者 田本公重
 南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内
 ⑦出願人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼210番地

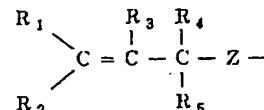
明細書

1. 発明の名称 感光性平版印刷版
2. 特許請求の範囲
 - (1) 支持体の少なくとも一方の表面に光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて光重合性組成物が
 - (A) 少なくとも一般式



〔式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、乙は酸素、硫黄、NHまたはNR (Rはアルキル基) から選ばれる〕で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、

- (1) 少なくとも 2 つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、
- (C) 光重合開始剤、および
- (D) ジアゾ樹脂からなることを特徴とする感光性平版印刷版。
- (2) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接して、光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて、該光重合性組成物が
- (E) 少なくとも一般式

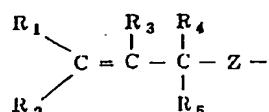


〔式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリ-

ルスルホニルから選ばれた基であり、乙は
酸素、硫黄、N H または N R (Rはアルキ
ル基)から選ばれる]で表わされる基およ
びカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、
(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不
飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴ
マー、および
(C) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性平版印刷版。
(3) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹
脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接し
て光重合性組成物の層を設けた感光性平版印
刷版に於いて、該光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



[式中 R₁ ~ R₅ は水素、ハログノ、カルボ
キシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、
アミノおよびそれぞれ置換基を有していて

327/4号公報に開示されているようなバイン
ダーとしてのポリマー、モノマー及び光重合開始
剤から成る基本組成、特公昭49-34041号
公報に開示されているようなバインダーとしての
ポリマーに不飽和二重結合を導入し、硬化効率を
改善した組成、特公昭48-38403号、特公
昭53-27605号及び英國特許第13884
92号明細書等に開示されているような新規な光
重合開始剤を用いた組成等が知られており、一部
で実用に供されているが、いづれの感光性組成物
も、画像露光時の感光性平版印刷版表面温度によ
り、感度が大きく左右される(以下この現象を温
度依存性と呼ぶ)という欠点のあることが判つた。
すなわち、通常の製版条件に於ける感度の変動は
2~8倍におよぶことがあつた。

このことは、例えば感光性平版印刷版の最適露
光量は、版面温度45°Cのとき10秒必要だと
すると、10°Cでは、20~80秒必要であり、
10秒露光では充分な画像を得ることはできること
となる。しかるに、冬期早朝作業では、10°C

もよいアルキル、アリール、アルコキシ、
アリーロキシ、アルキルアミノ、アリール
アミノ、アルキルスルホニルおよびアリー
ルスルホニルから選ばれた基であり、乙は
酸素、硫黄、N H または N R (Rはアルキ
ル基)から選ばれる]で表わされる基およ
びカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、
(D) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不
飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴ
マー、
(E) 光重合開始剤、および
(F) ジアゾ樹脂
からなることを特徴とする感光性平版印刷版。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性平版印刷版に関するものであり、
特に製版時の感度の安定性を改良した新規な光重
合性感光性組成物を用いた感光性平版印刷版に関するものである。

光重合性組成物を感光性平版印刷版の感光性画
像形成層として用いる試みは多く、特公昭46-

の条件はあり得るし、連続作業で且つ光源から版
面までの距離が近い構造では、45°C以上に達
することもありうる。

このような条件のもとでは同一の露光量では到底、
安定した画像を得ることは不可能であることが理
解できる。

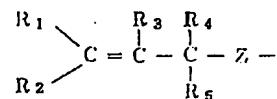
更に光重合組成物には露光停止後も残存する活
性種による後重合がみられ、露光から現像までの
時間が長いほど感度が上がる(以後この現象を現
像増感と呼ぶ)といふ欠点もあることが判つた。

上掲特許明細書に開示されている光重合性組成
物に於いても、例外ではなく、現像増感は2~8
倍にも及ぶことがあつた。

このことは製版現場においていわゆる「焼だめ」
が出来ないということであり感光性平版印刷版と
して重大な欠陥となつていた。

発明者らは先に

(A) 少なくとも一般式



(式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NHまたはNR (Rはアルキル基) から選ばれる) で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、

(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、および

(C) 光重合開始剤

から成る光重合組成物を用いることによつて感度依存性と潜像増感を低減できることを見出したが、発明者らは、更に製版時の感度の安定性を改良すべく観察研究した結果、上記光重合組成物とジアゾ樹脂を組み合わせることでより一層安定性が向上されることを見出

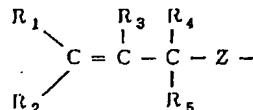
飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、

(C) 光重合開始剤、および

(D) ジアゾ樹脂

からなることを特徴とする感光性平版印刷版、(2) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接して光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



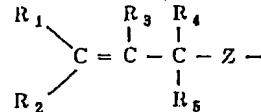
(式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノやそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、~~環状アルキル~~ アルキルスルホニル、アリールスルホニルから選ばれた基であり、

いた。

即ち本発明は

支持体の少なくとも一方の表面に光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



(式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NHまたはNR (Rはアルキル基) から選ばれる) で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、

(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不

Zは酸素、硫黄、NHまたはNR (Rはアルキル基) から選ばれる) で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、

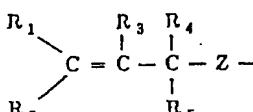
(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、

(C) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性平版印刷版、または

(3) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接して光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて、該光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



(式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、

アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、乙は鹹素、硫黄、N及またはNR (Rはアルキル基)から選ばれる)で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、
 (B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、
 (C) 光重合開始剤、および
 (D) ジアゾ樹脂

からなることを特徴とする感光性平版印刷版である。

光重合組成物にジアゾ樹脂を組み合わせた組成物は既に公知である。例えば特開昭55-120028号公報にはフリーラジカル重合性の不飽和化合物を含む光重合性組成物に有機溶媒可溶ジアゾ樹脂を均質に含む光反応性組成物と、この光反

しかみあたらぬ。

更に米国特許第3,905,815号明細書には、親水性表面を有する支持体の上にジアゾ樹脂の下塗り層を設けその上に光重合層を設けた感光性平版印刷版が示されているが、その構成により、温度依存性や滑像増感が改良されたとの記載は全くない。

それに対し、本発明は前述の如きポリマー(A)を含む特殊な光重合組成物にジアゾ樹脂を添加或いは下塗りすることにより温度依存性や滑像増感を低減できることを見出したものであり、既に公知の組成物とは、その組成も効果も全く異なる。

本発明ではジアゾ樹脂は、特許請求範囲の(I)のように光重合組成物(A)～(C)に混合しても、また請求範囲(2)のように下塗りとして用いても、更に請求範囲(3)の如く双方に用いても、温度依存性の低減に有効であるが、該光重合組成物に混合するのが効果が大きく最も好ましい。

ジアゾ樹脂は光重合組成に添加される場合は、有機溶媒可溶性のものが選ばれ、下塗りとして用

応性組成物第2層の下のアルミニウム表面に水溶性ジアゾ樹脂の被覆層(以後下塗り層と呼ぶ)を有することに附しての記載があり、更にポリアクリルイソフタレートの如きそれ自身で架橋し得るプレポリマーをバインダーとして用いることが記載されている。

しかしながら該公報は、他に水溶性有機溶媒可溶高分子を含む真水で現像可能な光反応性印刷版用組成物に関するものでありジアゾ樹脂の役割については画像形成に関する他には何ら記載がない。更にポリアクリルイソフタレートの如きプレポリマーは露光後の加熱により重合し得るバインダーとして添加されており本発明で用いられるポリマー(A)とは本質的に異なるものである。

また米国特許第4,316,949号明細書には、エチレン性不飽和オリゴマーを含む光重合組成物に有機溶媒可溶性のジアゾニウム樹脂を含有し、更に下塗り層に水溶性ジアゾニウム樹脂を用いることが記載されているが、こゝではジアゾニウム樹脂の役割として現像性の改善に関する記載

いられる場合は水溶性または有機溶媒可溶性の両者から選ばれる。

本発明に用いられるジアゾ樹脂は、従来よりオガ型の感光性平版印刷版に用いられてきたものであり、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-N,N-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-N-エチル-4-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-N-メチル-4-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-2,5-ジエトキシ-4-N-ベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-N-ベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-N-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-モルフオリノベンゼン、4-ジアゾ-2,5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、4-ジアゾ-2-エトキシ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4-モルフオリノベンゼン、4-ジアゾ-2,5-ジブトキシ-4-モルフオリノベンゼン、4-ジアゾ-2,5-ジエトキシ-4-

モルフォリノベンゼン、ノジアゾー₂、ノジアメトキシーアーモルフォリノベンゼン、ノジアゾー₂、ノジエトキシーアーモルフォリノベンゼン、ノジアゾー₂、ノジエトキシーアーポートリルメルカプトベンゼン、ノジアゾー₃-エトキシーアーノーメチル-N-ベンジルアミノベンゼン、ノジアゾー₃-エトキシーアーノーメチルアミノベンゼン、ノジアゾー₃-エトキシーアーピロリジノベンゼン、ノジアゾー₂-クロローアーノ、N-ジメチルアミノ-₃-メトキシベンゼン、ノジアゾー₃-メトキシーアーピロリジノベンゼン、ノジアゾー₂-ジフエニルアミン、₃-エトキシーアージアゾジフエニルアミン、₃-_(カーブロポキシ)-₄-ジアゾジフエニルアミン、₃-_(イソプロポキシ)-₄-ジアゾジフエニルアミンのようないアゾモノマーと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、またはベンズアルデヒドのような縮合剤をモル比で各々₁：₁～₁：_{0.5}、

これらのジアゾ樹脂を光重合性組成(A)～(C)に均一に混合する場合の好ましい添加量は該光重合性組成物の総量を基準にして₁～₃0重量%でありより好ましくは₅～₂0重量%である。

一方下塗りとして用いる場合の好ましい塗布量は_{0.01}～_{1.8}/m²でありより好ましくは_{0.1}～_{0.5}g/m²である。

本発明に使用される支持体は、寸度的に安定な板状物である。かかる寸度的に安定な板状物としては、従来印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、それらは本発明に好適に使用することができます。かかる支持体としては、紙、プラスチックス(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む)、亜鉛、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酯酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、

好ましくは₁：_{0.8}～₁：_{0.6}を通常の方法で結合して得られた縮合物と陰イオンとの反応生成物である。陰イオンとして塩素イオンやテトラクロロ亜鉛酸を遇すことにより水溶性のジアゾ樹脂が得られ、四フッ化ホウ酸、六フッ化磷酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、₄、_{4'}-ビフエニルジスルホン酸、₅-ニトロオルト-トルエンスルホン酸、₅-スルホサリチル酸、₂、ノジメチルベンゼンスルホン酸、₂、₄、₆-トリメチルベンゼンスルホン酸、₂-ニトロベンゼンスルホン酸、₃-クロロベンゼンスルホン酸、₃-ブロモベンゼンスルホン酸、₂-クロロ-₅-ニトロベンゼンスルホン酸、₂-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、₁-ナフトール-₅-スルホン酸、₂-メトキシーアーヒドロキシ-₃-ベンゾイル-₁-ベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸などを遇すことにより有機溶剤可溶性となるが、これらの中で特に好ましいものは、₂-メトキシーアーヒドロキシ-₃-ベンゾイルベンゼンスルホン酸である。

ポリカーボネット、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭₄₈-₁₈₃₂₇号公報に記されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上面にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第_{2,714,066}号明細書に記載されている如く、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、特公昭₄₇-₅₁₂₅₅号公報に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金

硫酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは、酢酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第3, 658, 662号明細書に記載されているようなシリケート懸濁も有効である。

更には特公昭46-27481号公報、特開昭52-58602号公報、特開昭52-30503号公報に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

更には、特開昭56-28893号公報に開示されているような、ブラシグレイン、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行つたものも好適である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性

等に開示されているが、温度依存性と潜像増感の改善された組成物は知られていない。

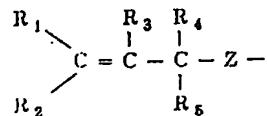
更に本発明で用いられるポリマー(A)は、米国特許第3, 376, 138号、第3, 556, 792号、第3, 556, 793号各明細書により公知であるが、開示されているポリマーは、ポリマーそのものが光架橋性レジストとして使われており、本発明の光重合性組成物のバインダーとしての使用方法とは明白な相違がある。

上記ポリマー(A)の合成方法には、大別して次の2つの方法がある。

(A法)：カルボン酸、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物基を側鎖として有する幹ポリマーに対して、後記一般式[I-a]で示される化合物を高分子反応させて、 $R_1 \backslash \begin{array}{c} R_3 \\ | \\ C = C - C - \\ | \\ R_2 \end{array} R_4$ (式)
中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式[I]の場合と同様)で示される不飽和基を $-C-O-$ 、 $-CO-S-$ 、
 $\begin{array}{c} O \\ || \\ O \end{array}$
 $-CONH-$ または $-CONR-$ の各連結基を介

するために施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐため、更には、感光層との密着性の向上等のために施されるものである。

本発明で使用される(A)のポリマーは、ポリマー自身が不飽和基を含み、且つ不飽和基が一般式

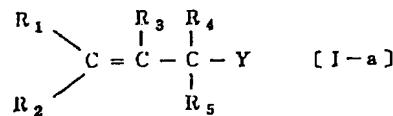


[式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハログノ、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれそれぞれ置換基を有していてよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれたり基であり、Zは酸素、硫黄、NHまたはNR (Rはアルキル基)から選ばれる]で表わされるところに特徴がある。

所で、不飽和基を含むバインダーを用いた組成物は公知であり、特公昭49-34041号公報

して導入する方法。

(B法)：前記一般式[I]で示される不飽和基とさらに該不飽和基よりも付加重合反応性に富んだエチレン性不飽和基とを有するモノマーを不飽和カルボン酸と共に重合させて、ポリマー(A)を得る方法。



[式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式[I]の場合と同様であり、YはOH、-SH、-NH₂、-NHR (Rはアルキル基)またはハロゲン原子を示す。]

上記一般式[I-a]における $R_1 \sim R_5$ のアルキル基は、直鎖、分枝または環状であつてもよく、炭素数1～7のものが好ましく、これらのアルキル基には更に炭素数1～2のアルコキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、フェニル基、ヒドロキシ基などの置換基を有していてもよく、 $R_1 \sim R_5$ のアリール基としてはフェニル基、フリル基が好ましく、これにはハロゲン基

(例えばクロロ、ブロモなど)、ヒドロキシ基、炭素数1～7のアルキル基、アリール基(例えばフェニル、メトキシフェニルなど)、炭素数1～7個のアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基などの置換基を有していてよい。R₁～R₅のアルコキシ基としては炭素数1～7のものが好ましく、アリールオキシ基としてはフェニルオキシ基が好ましく、これには炭素数1～7のアルキルもしくはアルコキシ基などの置換基を有していてよい。R₁～R₅のアルキルアミノ基としては、炭素数1～15のものが好ましく、アリールアミノ基としてはフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基が好ましい。R₁～R₅のアルキルスルホニル基としては炭素数1～15のものが好ましく、アリールスルホニル基としてはフェニルスルホニル基などが好ましく、これには炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、アミノ基などの置換基を有していてよい。

上記A法をさらに詳しく示すと、幹ボリマーと

ル酸とメタクリル酸ベンジルの共重合体を例にとつて以下に示す。

搅拌棒および搅拌羽根、過流冷却槽および温度計を備えつけた300mlの三つロフラスコ中にボリ(メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル=27/73モル比)19.8g、反応溶媒として酢酸エチレングリコールモノメチルエーテルを40.2g不飽和基を含有する試薬としてアリル臭素化物6.0g、触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド10.4gおよび重合禁止剤としてパラメトキシフェノール0.01gを加え混合溶解し、窒素ガス下70°Cにて13時間加熱搅拌を行つた。冷却後メチルエチルケトンを加え遊離する四級塩を除去する。さらにメタノールを加えて希釈し希塩酸中に注いで沈殿させる。水洗した後吸引沪過をし、真空乾燥せると得られるポリマーの収量は13.6gであつた。アリル基は幹ボリマーのカルボン酸に対して35%導入された。^[2] $M_{\text{E}}K_{30} = 0.161$ 。

無水マレイン酸の共重合体に該不飽和基を導入

してはアクリル酸又はメタアクリル酸の共重合体および当該共重合体を高分子反応により鹹ハログン化物とした共重合体があげられる。又、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物等の共重合体があげられる。共重合するコモノマーとしては、ステレンまたはそのアルキル置換誘導体、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アリールエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、または脂肪族ビニルエステルがあげられる。好ましくはアクリル酸またはメタアクリル酸とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジルとの共重合体があげられる。これらの共重合体に不飽和基を導入するには一般式[I-a]で示される不飽和アルコール、アミン、チオール、ハログン化物を所定反応条件下、反応溶媒中に前述の共重合体と混合溶解し、反応触媒および重合禁止剤とを加え加熱することによつて得られる。具体的にはメタクリ

する合成例は米国特許第2,047,398号明細書に記載された方法で行なうことができ、これにより無水マレイン酸部が開環した不飽和エステル、アミド、チオエステル等が導入される。なお、無水マレイン酸共重合体への不飽和基の導入方法としては、特開昭48-82902号公報に記載の類似例があげられるが、この方法による不飽和基はマレイン酸イミドの窒素原子に結合しており、明白に前述のポリマーとは異なつた化合物であり、本発明に使用されるポリマー(A)とは区別される。

一方、B法をさらに詳しく示すと、該不飽和基を有する少なくとも2つ以上の炭素-炭素二重結合を含むモノマーは、既知合成法により該不飽和基を有するアルコール、アミン、チオールと不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはアクリル酸との縮合反応により合成される。この少なくとも2つ以上の不飽和基を含むモノマーを不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸と共重合させることにより該不飽和基を有する共重合体を得る。共重合するモノマーは、

不飽和カルボン酸に付け加えてさらに他のモノマーが共重合されてもよく、例えはアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸- γ -ヒドロキシエチル、アクリロニトリル等があげられる。

以下、メタクリル酸アリルとメタクリル酸との共重合例を示す。類似の合成法としては米国特許第2,047,398号明細書に記載の方法があげられる。

攪拌棒および攪拌羽根、環流冷却器、滴下漏斗および温度計を設置した3Lの4つロフラスコに反応溶媒として1.2-ジクロルエタン1.68Lを入れ跑素置換しながら70°Cに加熱した。滴下漏斗にメタクリル酸アリル100.8g、メタクリル酸7.68および重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)1.68gを0.44Lの1.2-ジクロルエタンに溶解して入れておき、2時間かけてこの混合溶液をフラスコ中に攪拌しながら滴下した。

滴下終了後さらに反応温度 70°C で5時間攪拌

ール、3-(3・4-ジヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3・5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペن-1-オール、3-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)-2-プロペن-1-オール、3-(2・4・6-トリメトキシフェニル)-2-プロペن-1-オール、3-(3-メトキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-(3'-メトキシフェニル)-4-ベンジルオキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-フエノキシ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、3-(3・4・5-トリメトキシフェニル)-2-プロペン-1-

押し反応を完結した。加熱終了後重合禁止剤としてパラメトキシフェノールO. O48を加え反応溶液を500mlまで濃縮し、この濃縮液を4Lのヘキサンに加えて沈殿させ真空乾燥後61g(収率56%)の共重合ポリマーを得た。このとき粘度は30°C MEK溶液で $[\eta] = 0.068$ であつた。

前記一般式 [I-a] で示される代表的な化合物は、アリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、クロチルアルコール、3-クロル-2-プロペニー-1-オール、3-フエニル-2-プロペニー-1-オール、3-(ヒドロキシフェニル)-2-プロペニー-1-オール、3-(2-ヒドロキシフェニル)-2-プロペニー-1-オール、3-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペニー-1-オール、3-(2・4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペニー-1-オール、3-(3・4・5-トリヒドロキシフェニル)-2-プロペニー-1-オール、3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペニー-1-オ

一オール、3-(4-メチルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-フエニル-3-(2-メチルフェニル)-2-トリメチルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-ジ-(2-4-メチルフェニル)-2-プロペニル-3-(4-メチルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-ジフエニル-2-プロペニル-1-オール、3-(2-クロルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-(3-クロルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-(4-クロルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-(2-4-ジクロルフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-(2-ブロムフェニル)-2-プロペニル-3-フエニル-2-プロペニル-1-オール、3-ブロム-3-フエニル-2-プロペニル-1-オール、3-クロル-3-フエニル-2-プロペニル-1-オール、3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-(2-ニトロフェニル)-2-プロペニル-1-オール、3-(3-ニトロフェニル)-2-プロペニル-1-オール、2-メ

チル-3-フェニル-2-プロパン-1-オール、
2-メチル-3-(4-クロロフェニル)-2-
プロパン-1-オール、2-メチル-3-(4-
ニトロフェニル)-2-プロパン-1-オール、
2-メチル-3-(4-アミノフェニル)-2-
プロパン-1-オール、2-メチル-3-ジ
フェニル-2-プロパン-1-オール、2-エチ
ル-1-3-ジフェニル-2-プロパン-1-オ
ール、2-エトキシメチレン-3-フェニル-2
-プロパン-1-オール、2-フェノキシ-3-
フェニル-2-プロパン-1-オール、2-メチ
ル-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペ
ン-1-オール、2+3-ジフェニル-2-プロ
パン-1-オール、1+2+3-トリフェニル-
2-プロパン-1-オール、2+3+3-トリフ
エニル-2-プロパン-1-オール、2-エトキ
シ-3-フェニル-2-プロパン-1-オール、
1+3-ジフェニル-2-プロパン-1-オール、
1-(4-メチルフェニル)-3-フェニル-2
-プロパン-1-オール、1-フェニル-3-

ル)-3-フェニル-2-プロパン-1-オール、
1-フェニル-2-プロパン-1-オール、1+
2-ジフェニル-2-プロパン-1-オール、1-
フェニル-2-メチル-2-プロパン-1-オ
ール、1-シクロヘキシル-2-プロパン-1-
オール、1-フェノキシ-2-プロパン-1-オ
ール、2-ベンジル-2-プロパン-1-オール、
1+1-ジ(4-クロロフェニル)-2-プロペ
ン-1-オール、1-カルボキシ-2-プロペ
ン-1-オール、1-カルボキシアミド-2-ナ
ロペン-1-オール、1-シアノ-2-プロペ
ン-1-オール、1-スルホ-2-プロパン-1-オ
ール、2-エトキシ-2-プロパン-1-オール、
2-アミノ-2-プロパン-1-オール、3-
(3-アミノ-4-メトキシフェニルスルホニル)
-2-プロパン-1-オール、3-(4-メチル
フェニルスルホニル)-2-プロパン-1-オ
ール、3-フェニルスルホニル-2-プロペ
ン-1-オール、3-ベンジルスルホニル-2-プロ
パン-1-オール、3-アニリノスルホニル-2-

プロパン-1-オール、3-(4-メトキシアニ
リノスルホニル)-2-プロパン-1-オール、
3-アニリノ-2-プロパン-1-オール、3-
ナフチルアミノ-2-プロパン-1-オール、3-
フェノキシ-2-プロパン-1-オール、3-(
4-メチルフェニル)-2-プロパン-1-オ
ール、3-(3-メチルフェノキシ)-2-プロ
パン-1-オール、3-(2+4-ジメチルフェ
ニル)-2-プロパン-1-オール、1-メチル
-3-カルボキシ-2-プロパン-1-オール、
3-カルボキシ-2-プロパン-1-オール、3-
プロム-3-カルボキシ-2-プロパン-1-
オール、1-カルボキシ-3-クロル-3-メチ
ル-2-プロパン-1-オール、1-カルボキシ-
3-メチル-2-プロパン-1-オール、1-(
2-カルペトキシイソプロピル)-3-メチル
-2-プロパン-1-オール、1-(1-カルペ
トキシプロピル)-2-プロパン-1-オール、
1-(1-カルペトキシエチル)-3-メチル-
2-プロパン-1-オール、1-カルペトキシ-

特開昭59- 53836 (10)

3-クロル-3-メチル-2-プロペシ-1-オール、1-カルベトキシメチレン-3-メチル-2-プロペシ-1-オール、1-アミド-2・3-ジメチル-2-プロペシ-1-オール、1-シアノ-3-メチル-2-プロペシ-1-オール、3-スルホ-2-プロペシ-1-オール、3-ブロキシ-2-プロペシ-1-オール、1-シクロヘキシル-3-(2-ヒドロキシクロヘキシル)-2-プロペシ-1-オール、3-シクロペンチル-2-プロペシ-1-オール、3-フリル-2-プロペシ-1-オール、3-クロル-2-プロペシ-1-オール、3-ブロム-2-プロペシ-1-オール、2-メチル-3-クロル-2-プロペシ-1-オール、2-メチル-3-ブロム-2-プロペシ-1-オール、1-カルボイソブロキシ-3-クロル-3-メチル-2-プロペシ-1-オール、2-クロル-3-フェニル-2-プロペシ-1-オール(2-クロルシンナミルアルコール)、2-ブロム-3-フェニル-2-プロペシ-1-オール(2-ブロムシンナミルアルコール)

ロアリルアルコール)、2-ブロム-3・3-ジフルオロー-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3・3-ジフルオロー-2-プロペン-1-オール、2-フルオロー-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2・3-ジブロム-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、2・3-ジヨード-3-カルボキシ-2-プロパン-1-オール、2・3-ジブロム-2-プロパン-1-オール、2-クロル-3-メチル-2-プロパン-1-オールが挙げられる。また上記具体例において、1位のアルコールをチオアルコールやアミン、ハロゲンで置き換えた化合物も勿論使用できる。

ポリマー(A)中の不飽和基含有量及びカルボン酸含有量の好ましい範囲は、それぞれ、10～90モル%、5～60モル%、より好ましい範囲は、20～70モル%、10～40モル%である。

一方、本発明の光重合性組成物における成分(B)の不飽和モノマーは、少なくとも1つの付加重合性不飽和基を有する化合物が有用であるが、特に望ましいものは、エチレンクリールジ(メ

(タ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ
(メタ) アクリレート、トリメチロールエタント
リ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパ
ントリ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリ
コールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリ
トール及びジペンタエリスリトールのトリー、テ
トラーもしくはヘキサ(メタ) アクリレート、エ
ポキシジ(メタ) クリレート、特公昭52-73
61号公報に開示されているようなオリゴアクリ
レート、特公附48-41708号公報に開示さ
れているようなアクリルウレタン樹脂またはアク
リルウレタンのオリゴマー等である。

これらのモノマーまたはオリゴマーとポリマー（A）組成比は重量で1：9～7：3の範囲が好ましく、更に好ましい範囲は1：3～1：1である。

成分(C)の光重合開始剤は、米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビニナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2,367,661号及び第2,367,670号明細

2～10重量%の範囲である。

以上の他に更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用であり、また場合によつては感光層の着色を目的として染料もしくは顔料や焼出剤としてpH指示薬等を添加することもできる。

上述の如き光重合性組成物は、例えは、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、エチレンジクロライドなどの適当な溶剤の単独またはこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して支持体上に股けられ、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m²～約1.0g/m²の範囲が適当であり、より好ましくは0.5～5g/m²である。

支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素の影響による重合抑制作用を防止するため、例えはポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーによる保護層を設けることが好ましい。このような保護層の塗布方法については、例えは米国特許第3,458,311号、特公昭55-49729号に詳しく記載されている。

本発明の感光性平版印刷版を用いて平版印刷版を作成するには、先づ感光性平版印刷版をメタルハライドランプ、高圧水銀灯などのような紫外線に富んだ光源を用いて画像露光し、現像液で処理して感光層の未露光部を除去し、最後にガム液を塗布することにより平版印刷版とされる。上記現像液として好ましいものは、ベンジルアルコール、2-フエノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むアルカリ水溶液であり、例えは米国特許第3,475,171号および同3,615,480号に記載されているものを挙げることができる。更に、特開昭50-

26601号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も本発明の感光性印刷版の現像液として優れている。

以下、実施例に基づいて更に詳細に説明する。
なお多は重量%を示すものとする。

実施例 1

特開昭56-28893号公報に記載された方法により基板を得た。即ち、厚さ0.30のアルミニウム板をナイロンブランと400メッシュのパニストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70°Cで60秒間浸漬してエッティングした後、流水で水洗後20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをVA=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm²の電気量で電解粗面化処理を行つた。その表面粗さを測定したところ、0.6μ(Ra表示)であつた。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し55°Cで2分間

オイルブルー # 603	109
(オリエント化学工業製)	
エチレングリコールモノメチル	
エーテル	20009
メチルアルコール	7009
メチルエチルケトン	13009

尚、ポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸)は次の方法で合成した。搅拌棒および搅拌羽根、還流冷却器、滴下漏斗および温底計を設置した3Lの4つロフラスコに反応溶媒として1, 2-ジクロルエタン1. 68Lを入れ窒素置換しながら70°Cに加熱した。滴下漏斗にメタクリル酸アリル100. 8g、メタクリル酸7. 68gおよび重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)1. 68gを0. 44Lの1, 2-ジクロルエタンに溶解して入れておき、2時間でこの混合溶液をフラスコ中に搅拌しながら滴下した。

滴下終了後さらに反応温底70°Cで5時間搅拌し反応を完結した。加熱終了後パラメトキシフ

デスマットした後、20% H₂SO₄水溶液中、電流密度2A/dm²において厚さが2. 79/m²になるように2分間陽極酸化処理した。その後70°Cのケイ酸ソーダ2. 5g水溶液に1分間浸漬後水洗乾燥した。

次に感光液(1)を調製した。

感光液(1)

ペンタエリスリトールテトラ	
アクリレート	2009
ポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸)共重合モル比	
8.5/1.5のコポリマー	3009
2-トリクロロメチル-5-(p-カーボトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール	249
4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルdehyドの縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロキシ-2-ベンゾイルベンゼン	
スルホン酸塩	709

エノール0. 048を加え、反応溶液を500mlまで濃縮し、この濃縮液を4Lのヘキサンに加えて沈殿させ、真空乾燥後619(収率56%)の共重合ポリマーを得た。このとき粘度は30°C M.E.K溶液で[η]=0. 068であつた。

感光液(1)を用過後、先の基板の上に回転塗布材を用いて乾燥後の重量にして2. 5g/m²となるように塗布した。乾燥は100°Cで2分間行つた。

次にポリビニルアルコール(粘度は4%水溶液(20°C)、ヘプラー法で5. 3±0. 5cps、ケン化度8. 6. 5~8. 9. 0mol%、重合度100以下)の3%水溶液を上記感光層の表面に乾燥後の重量にして1. 0g/m²となるように塗布した。これにより得られた感光性平版印刷版をサンプルAとした。

比較例として感光液(1)からジアゾ樹脂4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルdehyド縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロキシ-2-ベンゾイルベンゼンスルホン酸塩を除いた組成の感光液(2)も調

製し、同様に塗布乾燥し、更に、ポリビニルアルコールの層を同様に設け、これをサンプルBとした。

これらのサンプルの温底依存性を比較するために、サンプルの上に富士写真フィルム製の富士PSステップガイド($\Delta D=0. 15$ で不連続に透過率が変化するグレースケール)とUGRA-GRETAGレートコントロールウエッジ(PCW)とを載せて、米国バーキープリンター(光源 アスコードダルツクス2kW)で露光した。このとき、プリンターの焼付け温度を10°Cおよび50°Cに調節して露光しすぐに次に示す現像液に50秒間浸漬後、脱脂綿で表面を軽くこすり未露光部を除去した。

現像液

亜硫酸ナトリウム	59
ベンジルアルコール	309
炭酸ナトリウム	59
イソプロピルナフタレン	
スルホン酸ナトリウム	129

純水

10009

現像後の版上のステップガイドの段数を調べたところ、 10°C と 50°C における段数の差（つまり感度）は第1表に示した様にサンプルAではほとんどみられなかつた。

更にこれらの印刷版をハイデルベルグ社製印刷機KORを用い市販インキで上質紙に印刷したところ表-1に示した様にサンプルAでは 10°C と 50°C で印刷物の調子に変化がみられなかつたのに對し、サンプルBでは 10°C に比較して 50°C の方が全体に太つた調子になつてゐた。これをUGRA-GRETAGプレートコントロールウエッジで比較するとそのステップナンバー6（網点面積45%）で 10°C に對し、 50°C の方が2%太つてゐた。



第2表：潜像増感

サンプル	露光直後現像と1時間後現像のステップガイドの段数の差	露光直後現像と1時間後現像のPCWステップナンバー6の網点面積の変動
A	0	0%
B	1段	0.5~1%

実施例 2

感光液1においてポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸)のかわりに次のポリマーc、d、e、を用い、それぞれ実施例1と同様の方法で感光性平版印刷版サンプルをC、D、Eを得た。

- c ポリ(シンナミルメタクリレート/メタクリル酸)
(共重合モル比8.5/10.5)
- d ポリ(クロトニルメタクリレート/メタクリル酸)
(共重合モル比8.3/16.7)
- e ポリ(メタリルメタクリレート/メタクリル酸)
(共重合モル比8.3.5/16.5)

これらのサンプルを実施例1の方法に従い温度

第1表：温度依存性

サンプル	露光温度 10°C と 50°C のステップガイドの段数の差	露光温度 10°C と 50°C のPCWステップナンバー6の網点面積の変動
A	1段	1%以下
B	3段	2%

次に潜像増感を比較するために、プリンターの焼枠の温度を 15°C に保つて露光し、直後に現像した場合と、1時間後に現像したときのステップガイドの段数差とPCWの網点面積の変動を調べた。結果を第2表に示したが、シアゾ樹脂を含む組成Aの方が潜像増感においても低減していた。

依存性と潜像増感を評価したところ次の第3表に示した様な良好な結果を得た。

サンプル	温度依存性($10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$)		潜像増感(0~1時間)	網点面積の変動
	ステップガイドの差	網点面積の差		
C	1~2段	0.5%	0.5段	0.5%
D	1~2段	0.5%	0.5段	0.5%
E	1~2段	0.5%	0.5段	0.5%

第3表

実施例 3.

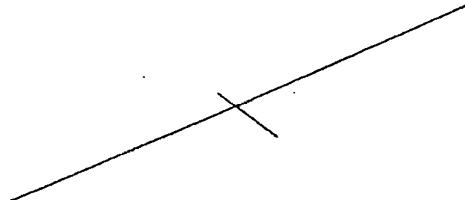
次の組成の下塗り液を準備し、実施例1の基板の表面に乾燥後の塗布量が約 0.29 g/m^2 となるようにニップローラーで塗布した。

下塗液

#-ジアゾジフェニルアミンと
ホルムアルデヒド縮合物の
テトラクロロ亜鉛酸塩 109
純水 10008

この下塗り層の上に実施例1の感光液(1)および(2)を同様の方法で塗設し、ポリビニルアルコールの層を設けてそれぞれサンプルF、Gとした。

これらのサンプルの温度依存性と滑像増感を表に示したがいずれも、下塗り層のないサンプルBより優れていた。



第4表

サンプル	温度依存性 ($10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$)	滑像増感 ($0 \sim / \text{時間}$)	ステップガイドの変動	絶点面積の変動
F	/段	/分以下	0段	0%
G	/ ~ 2段	/ ~ 29	0.5段	0.5%